








## Composition for chemical mechanical polishing of metal and metal-dielectrics structures

**Patent number:** EP1323798  
**Publication date:** 2003-07-02  
**Inventor:** PASSING GERD DR (DE); PUPPE LOTHAR DR (DE); TSAI MING-SHIH (TW)  
**Applicant:** BAYER AG (DE)  
**Classification:**  
- **international:** C09G1/02; H01L21/321  
- **european:** C09G1/02, C09K3/14B, C09K3/14D2, H01L21/321P2  
**Application number:** EP20020028034 20021216  
**Priority number(s):** DE20011064262 20011227

### Also published as:

 US2003157804 (A1)  
 JP2003224092 (A)  
 DE10164262 (A1)

### Cited documents:

 EP1000995  
 WO9967056  
 WO0068332  
 EP1046690

Abstract not available for EP1323798

Abstract of correspondent: **US2003157804**

A composition containing -2.5 to 70% by volume of a 30% by weight cationically modified silica sol, the cationically modified SiO<sub>2</sub> particles of which have a mean particle size of 12 to 300 nm, and 0.5 to 22% by weight of at least one oxidizing agent, with pH of 2.5 to 6, is eminently suitable as a polishing slurry for the chemical mechanical polishing of metal and metal/dielectric structures.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 323 798 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
02.07.2003 Patentblatt 2003/27

(51) Int Cl.7: **C09G 1/02, H01L 21/321**

(21) Anmeldenummer: **02028034.3**

(22) Anmeldetag: **16.12.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO**

(30) Priorität: **27.12.2001 DE 10164262**

(71) Anmelder: **Bayer Aktiengesellschaft  
51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Puppe, Lothar, Dr.  
51399 Burscheid (DE)**  
• **Passing, Gerd, Dr.  
50354 Hürth (DE)**  
• **Tsai, Ming-Shih  
Hsinchu 30050 (TW)**

(54) **Zusammensetzung für das chemisch-mechanische Polieren von Metall- und Metall-Dielektrikastrukturen**

(57) Eine Zusammensetzung enthaltend 2,5 bis 70 Vol.-% eines 30 Gew.-% kationisch modifizierten Kiesel-sols, dessen kationisch modifizierte SiO<sub>2</sub>-Partikel eine mittlere Teilchengröße von 12 bis 300 nm haben, sowie 0,5 bis 22 Gew.-% an mindestens einem Oxidationsmit-

tel, mit einem pH-Wert von 2,5 bis 6 eignet sich hervorragend als Polierslurry für das chemisch-mechanische Polieren von Metall- und Metall/Dielektrika-Strukturen.

**EP 1 323 798 A1**

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung für das chemisch-mechanische Polieren (CMP) von Metall- und Dielektrikastrukturen mit hoher Cu-Abtragsrate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

[0002] Integrierte Halbleiterschaltungen (IC) bestehen aus strukturierten halbleitenden, nichtleitenden und elektrisch leitfähigen dünnen Schichten. Diese strukturierten Schichten werden üblicherweise dadurch hergestellt, dass ein Schichtmaterial, z. B. durch Aufdampfen aufgebracht und durch ein mikrolithographisches Verfahren strukturiert wird. Durch die Kombination der verschiedenen halbleitenden, nicht leitenden und leitenden Schichtmaterialien werden die elektronischen Schaltungselemente des IC, wie z. B. Transistoren, Kondensatoren, Widerstände und Verdrahtungen erzeugt.

[0003] Die Qualität eines IC und seiner Funktion hängt in entscheidendem Maße von der Präzision ab, mit der die verschiedenen Schichtmaterialien aufgebracht und strukturiert werden können.

[0004] Mit steigender Schichtenanzahl nimmt jedoch die Planarität der Schichten deutlich ab. Dies führt ab einer bestimmten Schichtenanzahl zum Versagen einer oder mehrerer Funktionselemente des IC und damit zum Versagen des gesamten IC.

[0005] Die Verringerung der Planarität der Schichten ist Folge des Aufbaus neuer Schichten, wenn diese auf bereits strukturierte Schichten aufgebracht werden müssen. Durch die Strukturierung entstehen Höhenunterschiede, die bis zu 0,6 µm pro Schicht betragen können. Diese Höhenunterschiede addieren sich von Schicht zu Schicht und bewirken, dass die darauffolgende Schicht nicht mehr auf eine planare sondern auf eine unebene Fläche aufgebracht werden muss. Eine erste Folge ist, dass die nachfolgend aufgebrachte Schicht eine ungleichmäßige Dicke aufweist. In extremen Fällen entstehen so Fehlstellen, Defekte in den elektronischen Funktionselementen und mangelnde Kontakte. Unebene Flächen führen zudem zu Problemen bei der Strukturierung. Um ausreichend kleine Strukturen erzeugen zu können, ist eine extrem hohe Abbildungsgenauigkeit (DOF, depth of focus) im mikrolithographischen Verfahrensschritt notwendig. Diese Strukturen können jedoch nur in einer Ebene scharf abgebildet werden; je stärker Stellen von dieser Ebene abweichen, desto unschärfer ist die Abbildung.

[0006] Zur Lösung dieses Problems wird das sogenannte chemisch-mechanische Polieren (CMP) durchgeführt. Das CMP bewirkt eine globale Planarisierung der strukturierten Oberfläche durch Abtrag erhöhter Schichtteile, bis eine ebene Schicht erhalten wird. Hierdurch kann der nächstfolgende Schichtaufbau auf einer ebenen Fläche ohne Höhenunterschiede erfolgen, und die Präzision der Strukturierung und die Funktionsfähigkeit der Elemente des IC bleiben erhalten.

[0007] Ein CMP-Schritt wird mit Hilfe von speziellen Poliermaschinen, Poliertüchern (Pads) und Poliermitteln (Polierslurries) durchgeführt. Eine Polierslurry ist eine Zusammensetzung, die in Kombination mit dem Poliertuch, dem sogenannten Pad auf der Poliermaschine einen Abtrag des zu polierenden Materials bewirkt.

[0008] Ein Wafer ist eine polierte Siliciumscheibe, auf der integrierte Schaltungen aufgebaut werden.

[0009] Eine Übersicht über die Technik des CMP findet sich z. B. in B. L. Mueller, J. S. Steckenrider Chemtech (1998) S. 38-46.

[0010] Insbesondere in Polierschritten, in denen Halbleiterschichten beteiligt sind, sind die Anforderungen an die Präzision des Polierschrittes und damit an die Polierslurry besonders groß.

[0011] Bewertungsmaßstab für die Wirksamkeit von Polierslurries sind eine Reihe von Größen, mit denen die Wirkung der Polierslurry charakterisiert wird. Hierzu gehören die Abtragsrate, d.h. die Geschwindigkeit mit der das zu polierende Material abgetragen wird, die Selektivität, d.h. das Verhältnis der Abtragsgeschwindigkeiten von zu polierendem Material zu weiteren anwesenden Materialien, sowie Größen für die Gleichmäßigkeit der Planarisierung. Als Größen für die Gleichmäßigkeit der Planarisierung werden üblicherweise die Gleichmäßigkeit der Restschichtdicke innerhalb eines Wafers (WIWNU) und die Gleichmäßigkeit von Wafer zu Wafer (WTWNU) sowie die Anzahl der Defekte pro Flächeneinheit verwendet.

[0012] Für die Herstellung von integrierten Schaltungen (Integrated Circuits, IC) wird zunehmend der sogenannte Cu-Damascene-Prozess verwendet (vgl. z.B. "Microchip Fabrication: A Practical Guide to Semiconductor Processing", Peter Van Zant, 4th ed., McGraw-Hill, 2000, pp 401 - 403 und 302 - 309 und "Copper CMP: A Question of Tradeoffs", Peter Singer, Semiconductor International, Verlag Cahners, Mai 2000, pp 73 - 84). Dabei ist es erforderlich, eine Cu-Schicht chemisch-mechanisch mit einer Polierslurry abzutragen (sog. Cu-CMP-Prozess), um die Cu-Leiterbahnen herzustellen. Die fertigen Cu-Leiterbahnen sind in ein Dielektrikum eingebettet. Zwischen Cu und dem Dielektrikum befindet sich eine Barrierschicht. Stand der Technik für den Cu-CMP-Prozess ist ein Zwei-Schritt Prozess. D. h., dass die Cu-Schicht zuerst mit einer Polierslurry poliert wird, die einen hohen Cu-Abtrag garantiert. Anschließend wird eine zweite Polierslurry verwendet, um die endgültige ebene Oberfläche mit dem blank polierten Dielektrikum und den eingebetteten Leiterbahnen herzustellen.

[0013] Für den ersten Polierschritt verwendet man eine Polierslurry mit hoher Selektivität, d. h., dass die Abtragsrate für Cu möglichst hoch ist und die für das Material der darunter liegenden Barrierschicht möglichst klein ist. Der Po-

lierprozess wird automatisch gestoppt, sobald unter dem Cu die Barrierschicht freigelegt wird.

[0014] Die Barrierschicht wird anschließend in einem zweiten Polierschritt entfernt. Hierzu verwendet man Polierslurries mit hoher Abtragsrate für die Barrierschicht. Die Abtragsrate für Cu ist kleiner oder gleich der Abtragsrate für die der Barrierschicht.

[0015] Aus dem Stand der Technik ist bekannt als Abrasive in Polierslurries für den ersten Polierschritt z. B. Titanoxid, Siliciumoxid oder Aluminiumoxid einzusetzen (vgl. z.B. WO-A 99/64527, WO-A 99/67056, US-A 5,575,837 und WO-A 00/00567). Nachteilig an Polierslurries die Aluminiumoxid enthalten ist dessen hohe Härte, was verstärkt zu Kratzern auf der Waferoberfläche führt. Dieser Effekt kann reduziert werden, indem man das Aluminiumoxid über Gasphasenprozesse und nicht über Schmelzprozesse herstellt. Bei diesem Prozess erhält man unregelmäßig geformte Partikel, die aus vielen kleinen Primärpartikeln (Aggregate) zusammengesintert sind. Der Gasphasenprozess kann auch zur Herstellung von Titandioxid- oder Siliciumdioxidteilchen verwendet werden. Kantige Teilchen kratzen prinzipiell stärker als runde, kugelförmige Teilchen.

[0016] Kieselsoilteilchen sind einzelne, nicht agglomerierte oder aggregierte runde kugelförmige Teilchen mit negativer Oberflächenladung. Sie sind amorph und ihre Dichte ist geringer als die von  $\text{SiO}_2$ -Teilchen aus Gasphasenprozessen. Demzufolge sind Kieselsoilteilchen weicher. Kieselsoilteilchen bieten daher von ihrer Kornform und Weichheit her die beste Voraussetzung eine Polierslurry herzustellen, die nicht die weiche Cu-Oberfläche verkratzt.

[0017] Aus WO-A 99/67056 ist bekannt ein mit Aluminat-Ionen modifiziertes Kieselsoil, das mit Na-Ionen stabilisiert ist, zu verwenden. Hohe Gehalte an Na-Ionen sind in der flüssigen Phase von Polierslurries für das chemisch-mechanische Polieren von integrierten Schaltungen jedoch nicht erwünscht.

[0018] Aus EP-A 1 000 995 ist weiterhin bekannt, kationisch modifizierte Kieselsole zum Polieren von Dielektrikstrukturen einzusetzen, wobei allerdings keine Oxidationsmittel zugesetzt werden. Selektivitäten von Metall : Barrierschicht werden nicht erwähnt.

[0019] Die aus oben genanntem Stand der Technik bekannten Polierslurries weisen alle den Nachteil auf, dass die Selektivitäten, insbesondere die von Metall : Barrierschicht, über eine Kombination mehrerer Zusätze, z. B. Filmbildner oder organischen Verbindungen, eingestellt werden müssen und die vom Abrasiv und pH-Wert nur in Anwesenheit eines Oxidationsmittels vorgegebene Selektivität von Metall : Barrierschicht zu niedrig ( $< 20:1$ ) ist.

[0020] Es bestand daher die Aufgabe, eine gegenüber dem Stand der Technik verbesserte Zusammensetzung auf Basis von Kieselsoil bereitzustellen, die für das chemisch-mechanische Polieren von Metall- und Metall/Dielektrikstrukturen geeignet ist, mit einer hohen Metall-Abtragsrate von  $\geq 3000 \text{ \AA/min}$  und einer Selektivität von Metall:Barrierschicht von  $20:1$  oder größer.

[0021] Überraschend wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe mit einer Zusammensetzung gelöst wird, die ein Kieselsoil mit einer positiven Oberflächenladung als Abrasiv und ein Oxidationsmittel enthält und einen sauren pH-Wert aufweist.

[0022] Gegenstand der Erfindung ist daher eine Zusammensetzung enthaltend 2,5 bis 70 Vol.-% eines 30 Gew.-% kationisch modifizierten  $\text{SiO}_2$  enthaltenden Kieselsoils, dessen kationisch modifizierte  $\text{SiO}_2$ -Partikel eine mittlere Teilchengröße von 12 bis 300 nm haben, sowie 0,05 bis 22 Gew.-% an mindestens einem Oxidationsmittel, mit einem pH-Wert von 2,5 bis 6.

[0023] Im Sinne der vorliegenden Erfindung gelten folgende Begriffsbestimmungen.

[0024] Der Begriff Metall umfasst die Elemente W, Al, Cu, Ru, Pt und Ir und/oder deren Legierungen, Carbide und/oder Carbonitride.

[0025] Der Begriff Dielektrikum umfasst organische und nicht organische Dielektrika. Beispiele für organische Dielektrika sind SILK™ (Dow Chemical Company), Polyimide, fluorierte Polyimide, diamantartige Kohlenstoffe, Polyarylether, Polyarylene, Parylen N, Cyclotene, Polynorbonene und Teflon. Nichtorganische Dielektrika basieren z. B. auf  $\text{SiO}_2$ -Glas als Hauptbestandteil. Nebenbestandteile können Fluor, Phosphor, Bor und/oder Kohlenstoff sein. Gebräuchliche Bezeichnungen für diese Dielektrika sind z. B. FSG, PSG, BSG oder BPSG, wobei SG für "spin on glass" steht. Für die Herstellung dieser Dielektrika-Schichten sind verschiedene Herstellungsverfahren bekannt (vgl. z.B. Peter Van Zant, 4<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill, 2000, S. 363- 376 und S. 389 - 391). Außerdem sind Silsesquioxane (HSQ, MSQ) als Dielektrika bekannt, die stark polymerisiert sind und dem anorganischen Zustand angenähert wurden.

[0026] Der Begriff Barrierschicht umfasst Schichten aus Ta, TaSi, TaN, TaSiN, Ti, TiN, WN, WSiN, SiC, Siliciumoxinitrid, Siliciumoxycarbid mit Sauerstoff als Nebenbestandteil, Siliciumoxycarbonitrid und/oder  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

[0027] Das in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung eingesetzte Kieselsoil ist ein kationisch modifiziertes Sol, bestehend aus einer wässrigen, sauren Suspension von kolloidalem Kieselsoil, dessen  $\text{SiO}_2$ -Partikel an der Oberfläche positiv geladen sind. Die Oberflächenmodifikation kann durch Umsetzung von nicht modifizierten Kieselsoilen mit löslichen, tri- oder tetravalente Metalloxiden, -oxchloriden, -oxyhydraten, nitraten, -sulfaten, -oxisulfaten und/oder -oxalaten erzeugt werden, wobei als Metalle z.B. Al, B, Fe, Ti, Zr, Ga, Mn und/oder In in Frage kommen. Erfindungsgemäß bevorzugt sind Aluminiumoxid-modifizierte Kieselsole. Derartige Kieselsole sind bekannt (vgl. z.B. R.K. Iler, "The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons, S. 410 - 411). Beispiele für Gegen-Ionen sind  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{SO}_4^{2-}$ . Bevorzugtes Gegenion ist  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Die Primärpartikel des Kieselsoils sind nicht aggregiert oder agglomeriert.

**[0028]** Die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthaltenen kationisch modifizierten Kieselsole können z. B. hergestellt werden, indem man zunächst die tri- oder tetravalenten Metalloxide, -oxichloride, -oxihydrate, -nitrate, -sulfate, -oxisulfate und/oder -oxalate, vorzugsweise Aluminiumhydroxichlorid, in Wasser löst, anschließend gegebenenfalls Essigsäure zusetzt und dann mit einem alkalischen Kieselisol, welches gegebenenfalls durch Natrium- oder vorzugsweise Kaliumionen stabilisiert ist, unter Rühren vermischt. Der pH-Wert des stabilen kationisch modifizierten Kieselisols liegt zwischen 2,5 und 6. Die Menge an tri- oder tetravalente Metalloxiden, - oxichloriden, -oxihydraten, -nitrat, -sulfaten, -oxisulfaten und/oder -oxalaten wird bevorzugt so bemessen, dass eine vollständige Belegung der Oberfläche der  $\text{SiO}_2$ -Teilchen erfolgt.

**[0029]** Eine ebenfalls geeignete Herstellungsvariante für das kationische Kieselisol besteht darin, dass die Al-Modifizierung am alkalisch stabilisierten Kieselisol vorgenommen wird und anschließend eine Umladung über saure Ionenaustauscher-Harze erfolgt. Gegebenenfalls können dem sauren Kieselisol weitere Anteile an Säuren zugesetzt werden, um den erforderlichen pH-Wert einzustellen.

**[0030]** Die mittlere Teilchengröße der kationisch modifizierten  $\text{SiO}_2$ -Partikel in dem erfindungsgemäß einzusetzen den Kieselisol beträgt 12 bis 300 nm, bevorzugt 30 bis 200 nm, ganz besonders bevorzugt 35 bis 90 nm. Unter der mittleren Teilchengröße ist hier der Teilchengrößendurchmesser bei  $d_{50}$  zu verstehen, wie er mit der Ultrazentrifuge bestimmt wird.

**[0031]** Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält im Allgemeinen 1 bis 21,5 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-% kationisch modifiziertes  $\text{SiO}_2$ .

**[0032]** In einer bevorzugten Ausführungsform weist das in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthaltene kationisch modifizierte Kieselisol eine multimodale Größenverteilungskurve auf. Eine bekannte Messmethode zur Ermittlung der Modalität einer Suspension ist bei H. G. Müller Colloid Polym. Sci 267; 1989, S. 1113-1116 beschrieben.

**[0033]** Besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Zubereitung Kieselsole, die eine bimodale Teilchengrößenverteilung aufweisen, wobei vorzugsweise das Maximum A ( $d_{50A}$ ) der bimodalen Teilchengrößenverteilung im Bereich 10-100 nm, das Maximum B ( $d_{50B}$ ) im Bereich 40-300 nm liegt, und das Maximum A + 10 nm < Maximum B ist.

**[0034]** Das in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bevorzugt eingesetzte bimodale Kieselisol wird bevorzugt durch Mischen von monomodalen Kieselisolen hergestellt.

**[0035]** Das bimodale Kieselisol kann direkt während der Kieselisolsynthese erzeugt werden.

**[0036]** Die Oberflächenmodifizierung durch tri- oder tetravalente Metalloxide kann vor oder nach dem Mischen der Kieselsole vorgenommen werden.

**[0037]** Als Oxidationsmittel für die erfindungsgemäße Zusammensetzung geeignet sind z.B.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CuClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{KMnO}_4$ , Ammoniumperoxodisulfat,  $\text{KHSO}_5$ , Ammoniumoxalat,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , UHP, Fe-Perchlorat, Fe-Chlorid, Fe-Citrat, Fe-Nitrat,  $\text{HJO}_3$ ,  $\text{KJO}_3$  oder  $\text{HClO}_3$ . Bevorzugt ist Wasserstoffperoxid und Ammoniumperoxodisulfat.

**[0038]** Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung 0,05 bis 22 Gew.-% an mindestens einem Oxidationsmittel.

**[0039]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Zusammensetzung 3 bis 15 Vol.-% Wasserstoffperoxid. Besonders bevorzugt enthält die Zusammensetzung 5 bis 12 Vol.-% und ganz besonders bevorzugt 7 bis 10 Vol.-% Wasserstoffperoxid.

**[0040]** Wegen der leichteren Handhabbarkeit kann das Wasserstoffperoxid der erfindungsgemäße Zusammensetzung auch in Form von verdünnten Wasserstoffperoxid-Lösungen zugesetzt werden.

**[0041]** In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung 0,1 - 6 Gew.-% Ammoniumperoxodisulfat als Oxidationsmittel.

**[0042]** Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Zusammensetzung liegt im Bereich von 2,5 bis 6. Bevorzugt ist der Bereich von 3 bis 5 und ganz besonders bevorzugt der Bereich von 3,5 bis 4,5. Der pH-Wert der Zusammensetzung wird im Allgemeinen durch Zugabe einer Base zum Kieselisol eingestellt. Die Menge an Base richtet sich dabei nach dem angestrebten pH-Wert. Als Base geeignet sind z.B. KOH, Guanidin und/oder Guanidincarbonat. Der pH-Wert der Zusammensetzung wird bevorzugt durch Zugabe einer wässrigen Lösung der Base zum Kieselisol eingestellt.

**[0043]** Der Na-Gehalt des kationisch modifizierten Kieselisols beträgt bevorzugt < 0,2 Gew.-% Na, besonders bevorzugt < 0,05 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt < 0,01 Gew.-% Na.

**[0044]** Der erfindungsgemäßen Zusammensetzung können weitere übliche Zusätze wie z.B. Korrosionsschutzmittel für die Metalle zugesetzt werden, wie zum Beispiel Benzotriazolamin.

**[0045]** Der erfindungsgemäßen Zusammensetzung können außerdem Komplexbildner für die Metalle zugesetzt werden, die die Metalle wasserlöslich machen, wie zum Beispiel Zitronensäure, Citrate, Aminosäuren, Asparaginsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure und/oder ihre Alkalisalze. Bevorzugte Alkalisalze sind Na-frei.

**[0046]** Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass man ein kationisch modifiziertes Kieselisol enthaltend 1 bis 21,5 Gew.-% kationisch modifizierte  $\text{SiO}_2$ -Partikel mit einer mittleren Teilchengröße von 12 bis 300 nm, mit einem pH-Wert von 2,5 bis 6, mit 0,05 bis 22 Gew.-% an mindestens einem Oxidationsmittel vermischt.

[0047] Für den Fall, dass als Oxidationsmitteln  $H_2O_2$  verwendet wird, erfolgt dessen Zugabe vorzugsweise direkt vor dem Einsatz der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zum Polieren von Metall- und Metall/Dielektrikastrukturen, wobei auf ausreichende Vermischung zu achten ist. Dies kann beispielsweise durch geeignete Mischdüsen geschehen. Bevorzugt wird eine Vermischung direkt am Ort der Verwendung, d.h. kurz bevor die erfindungsgemäße Zusammensetzung als gebrauchsfertige Polierslurry auf das Poliertuch aufgebracht wird.

[0048] Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Polierslurry zum Polieren von Halbleitern, integrierten Schaltungen und microelektromechanischen Systemen.

[0049] Bei den zu polierenden Metallen handelt es sich vorzugsweise um Al, Ru, Pt, Ir, Cu und W und/oder deren Legierungen, Carbide und/oder Carbonitride.

[0050] Bei den zu polierenden Dielektrika handelt es sich vorzugsweise um SiLK™, Polyimide, fluoriertes Polyimide, diamantartige Kohlenstoffe, Polyarylether, Polyarylene, Parylen N, Cyclotene, Polynorbornene, Teflon, Silsesquioxane,  $SiO_2$ -Glas oder um  $SiO_2$ -Glas als Hauptkomponente mit den Nebenkomponten Fluor, Phosphor, Kohlenstoff und/oder Bor.

[0051] Bei den zu polierenden Barrierschichten handelt es sich vorzugsweise um Schichten aus Ta, TaSi, TaN, TaSiN, Ti, TiN, WN, WSiN, SiC, Siliciumoxinitrid, Siliciumoxycarbid, Siliciumoxycarbonitrid und/oder  $Si_3N_4$ .

## Beispiele

### Herstellung der Kieselsole

#### a) Saures Kieselisol mit 78 nm mittlerer Teilchengröße

[0052] Das verwendete Kieselisol wurde wie folgt hergestellt: In 18 kg Wasser wurden 2,25 kg  $Al_2(OH)_5Cl \cdot 2-3 H_2O$  und 0,560 kg Essigsäure (98 %-ig) vorgelegt. Anschließend wurden 21 kg Kieselisol Levasil® 50/50 %, (Bayer AG, mittlere Teilchengröße 75 nm, Feststoffgehalt 50 Gew.-%) zugegeben. Der pH-Wert lag bei 3,8.

#### b) Saures, Na-armes Kieselisol mit 78 nm mittlerer Teilchengröße

[0053] Das verwendete Kieselisol wurde wie folgt hergestellt: In 4 kg Wasser wurden 2,25 kg  $Al_2(OH)_5Cl \cdot 2-3 H_2O$  und 0,560 kg Essigsäure (98 %-ig) vorgelegt. Anschließend wurden 35 kg Kieselisol Levasil® 50/30 % mit einem Na-Gehalt <100 ppm (Bayer AG, mittlere Teilchengröße 78 nm, Feststoffgehalt 30 Gew.-%) zugegeben. Der pH-Wert dieses sauren Sols betrug 3,8.

#### c) Saures, Na-armes Kieselisol mit 30 nm mittlerer Teilchengröße

[0054] Das verwendete Kieselisol wurde wie folgt hergestellt: In 4 kg Wasser wurden 2,25 kg  $Al_2(OH)_5Cl \cdot 2-3 H_2O$  und 0,560 kg Essigsäure (98 %-ig) vorgelegt. Anschließend wurden 35 kg Kieselisol Levasil® 100K/30 % mit einem Na-Gehalt <100 ppm (Bayer AG, mittlere Teilchengröße 78 nm, Feststoffgehalt 30 Gew.-%) zugegeben. Der pH-Wert dieses sauren Sols betrug 3,7.

### Polierexperimente

[0055] Die Polierexperimente wurden mit dem Polierer IPEC 372M der Fa. Westech, USA durchgeführt. Die Polierparameter sind in Tabelle 1 aufgeführt. Es wurden 150 mm Wafer mit Beschichtungen aus Cu, Ta und  $SiO_2$  poliert. Cu und Ta wurden mit einem PVD-Verfahren (physikalische Dampfphasenabscheidung) abgeschieden, das  $SiO_2$  durch Oxidation des Si-Wafers erzeugt.

Tabelle 1

Polierer: IPEC 372M	Polierparameter A	Polierparameter B
Arbeitsscheiben- (Poliertuch-) Drehzahl	42 U/min	30 U/min
Polierkopf-(Wafer-)Drehzahl	45 U/min	35 U/min
Anpressdruck	34,5 kPa (5.0 psi)	34,5 kPa (5.0 psi)
Rückseitendruck	13,8 kPa (2.0 psi)	27,6 kPa (4.0 psi)
Slurry-Flussrate	150 ml/min	150 ml/min

# EP 1 323 798 A1

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Polierer: <b>IPEC 372M</b>	Polierparameter A	Polierparameter B
Poliertuch	Rodel Politec Regular E. <sup>TM</sup>	Rodel IC 1400

## Beispiel 1

[0056] In dieser Versuchsreihe wurden, unter Verwendung von Kieselsolen gemäß Beispiel a), Polierslurries mit 0, 3, 5, 7 und 10 Vol.-% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hergestellt. Der Gehalt an SiO<sub>2</sub> betrug jeweils 10 Gew.-%.

[0057] Um einen Liter Polierslurry, enthaltend 10 Gew.-% SiO<sub>2</sub> und 10 Vol.-% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, anzusetzen, wurde wie folgt vorgegangen:

[0058] 300 ml eines 30 Gew.-% SiO<sub>2</sub> enthaltenden Kieselsols ( $\zeta = 1,19 \text{ g/cm}^3$  wurden vorgelegt und unter Rühren mit 270 ml destilliertem Wasser verdünnt. Anschließend wurden 430 ml einer 30 %-igen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung (30 gew.-%ige Lösung, J.T. Baker, VLSI Grade) zugegeben ( $\zeta = 1,11 \text{ g/cm}^3$ ) und 10 min nachgerührt. Die Dichte der Polierslurry betrug ca.  $1,1 \text{ g/cm}^3$ . Die Dichte von reinem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> beträgt  $1,41 \text{ g/cm}^3$ .

[0059] Die Herstellung der Polierslurries mit 0, 3, 5 und 7 Vol.-% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erfolgte analog.

[0060] Nach der Herstellung der Polierslurries wurden die Wafer direkt gemäß Polierparameterset A poliert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2:

Konzentration H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [Vol.-%]	Abtragsrate [Å/min]			Selektivität Cu: Ta	Selektivität Cu: Oxid	Selektivität Ta: Oxid
	Cu	Ta	SiO <sub>2</sub>			
0	24	-	-	-	-	-
3	3406	100	60	34	57	1,7
5	5000	131	67	38	74	2,0
7	5820	140	69	42	84	2,0
10	7360	86	64	86	115	1,3

## Beispiel 2

[0061] In dieser Versuchsreihe wurden unter Verwendung von Kieselsolen gemäß Beispiel a) Polierslurries mit 0, 3, 5, 7, 10 und 15 Vol.-% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> analog zu der in Beispiel 1 angegebenen Vorschrift hergestellt. Der Abrasivgehalt betrug jeweils 10 Gew.-%. Es wurden weiterhin Kieselsole mit 30 und 15 nm mittlerer Teilchendurchmesser (Levasik® 100 S/ 30 % und Levasik® 200 S/30 %, Bayer AG) eingesetzt.

[0062] Nach der Herstellung der Polierslurries wurden die Wafer direkt gemäß Polierparameterset B poliert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3:

Konzentration H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [Vol.-%]	Abtragsrate [Å/min]		
Kieselsol	78 nm	30 nm	15 nm
0	264	208	164
3	1937	3505	2104
5	2920	4041	3811
7	3762	6193	4365
10	4968	8078	3926
15	8787	7055	3418

## Beispiel 3

[0063] Die statische Ätzrate (SER) von Cu wurde für eine Polierslurry mit 10 Gew.-% Abrasiv und verschiedene



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Gehalte bestimmt. Es wurde ein Na-armes Kieselisol mit 30 nm mittlerer Teilchengröße gemäß Beispiel c) verwendet. Für den rein chemischen Angriff der Polierslurry auf das Cu ist nur die Flüssigphase verantwortlich. Um einen möglichen Einfluss der Kieselisoleilchen auszuschließen (Belegung der Cu-Oberfläche mit Partikeln) wurde das Kieselisol zentrifugiert. Der in der Flüssigphase des Kieselisols verbleibende Feststoffgehalt betrug ca. 1 %. Das fehlende Feststoffvolumen wurde durch entmineralisiertes Wasser ersetzt. Mit diesem modifiziertem Kieselisol wurde die Polierslurry angesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgetragen.

Tabelle 4

Gehalte		Lsg	SER			
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 30 Gew.-%	Kieselisol	H <sub>2</sub> O	gesamt Lsg.	nm
[Gew.-%]	[Vol.-%]	[g]	[g]	[g]	[g]	
0	0,00	0,00	4,76	15,24	20	5
3	2,11	2,00	4,76	13,24	20	11
5	3,55	3,33	4,76	11,91	20	8
7	5,01	4,67	4,76	10,57	20	5
10	7,24	6,67	4,76	8,57	20	2
14	10,30	9,33	4,76	5,91	20	2

### Patentansprüche

- Zusammensetzung enthaltend 2,5 bis 70 Vol.-% eines 30 Gew.-% kationisch modifizierten Kieselisols, dessen kationisch modifizierte SiO<sub>2</sub>-Partikel eine mittlere Teilchengröße von 12 bis 300 nm haben, sowie 0,05 bis 22 Gew.-% an mindestens einem Oxidationsmittel, mit einem pH-Wert von 2,5 bis 6.
- Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das kationisch modifizierte Kieselisol erhältlich ist durch Oberflächenmodifikation von nicht modifizierten Kieselisolen mit löslichen, tri- oder tetravalenten Metalloxiden, -oxichloriden, -oxihydraten, -nitraten, -sulfaten, -oxisulfaten und/oder -oxalaten.
- Zusammensetzung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 1 bis 21,5 Gew.-% kationisch modifizierte SiO<sub>2</sub>-Partikel enthält.
- Zusammensetzung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die kationisch modifizierten SiO<sub>2</sub>-Partikel eine bimodale Teilchengrößenverteilung aufweisen, wobei das Maximum A der bimodalen Teilchengrößenverteilung im Bereich 10-100 nm, das Maximum B im Bereich 40-300 nm liegt, und das Maximum A + 10 nm < Maximum B ist.
- Zusammensetzung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 0,05 bis 22 Gew.-% an mindestens einem Oxidationsmittel enthält.
- Zusammensetzung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 3 bis 15 Vol.-% Wasserstoffperoxid enthält.
- Zusammensetzung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 0,1 bis 6 Vol.-% Ammoniumperoxodisulfat enthält.
- Verwendung einer Zusammensetzung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7 zum Polieren von Metall- und Metall/Dielektrika-Strukturen.
- Verwendung gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den Metallen um Al, Ru, Pt, Ir, Cu und/oder W und/oder deren Legierungen, Carbide und/oder Carbonitride handelt.
- Verwendung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 8 und 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den Dielektrika um SiLK™, Polyimiden, fluorierten Polyimiden, diamantartigen Kohlenstoffen, Polyarylethern, Polyary-

## EP 1 323 798 A1

lenen, Parylen N, Cyclotenen, Polynorbonenen, Teflon, Silsesquioxanen, SiO<sub>2</sub>-Glas oder um SiO<sub>2</sub>-Glas mit den Nebenkomponten Fluor, Phosphor, Kohlenstoff und/oder Bor handelt.

5 11. Verwendung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 8 bis 10 bei der Herstellung von Halbleitern, integrierten Schaltungen und microelektromechanischen Systemen.

10 12. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man ein kationisch modifiziertes Kieselisol enthaltend 1 bis 21,5 Gew.-% kationisch modifizierte SiO<sub>2</sub>-Partikel mit einer mittleren Teilchengröße von 12 bis 300 nm und einem pH-Wert von 2,5 bis 6, mit 0,05 bis 22 Gew.-% an mindestens einem Oxidationsmittel vermischt.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 02 02 8034

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D,X	EP 1 000 995 A (CLARIANT FRANCE S A) 17. Mai 2000 (2000-05-17) * Ansprüche 2,5,6 * * Seite 2, Zeile 3 - Zeile 6 * * Seite 3, Zeile 31 - Zeile 47 * * Seite 4, Zeile 28 - Zeile 29 * ---	1-3,8, 10-12	C09G1/02 H01L21/321
D,A	WO 99 67056 A (ARCH SPEC CHEM INC) 29. Dezember 1999 (1999-12-29) * Ansprüche 1-12 * * Seite 2, Zeile 12 - Zeile 28 * ---	1-12	
A	WO 00 68332 A (LEVIN LUDMILA ;MPM LTD (IL)) 16. November 2000 (2000-11-16) * Ansprüche 1,12,30,31 * * Seite 15, Zeile 31 - Seite 16, Zeile 6 * ---	1-12	
A	EP 1 046 690 A (CLARIANT FRANCE S A) 25. Oktober 2000 (2000-10-25) * Ansprüche 1-7 * -----	1-12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C09G H01L C09K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>MÜNCHEN</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>6. März 2003</b>	Prüfer <b>Öhm, M</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 02 8034

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

06-03-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1000995	A	17-05-2000	FR	2785614 A1	12-05-2000
			CN	1253160 A	17-05-2000
			EP	1000995 A1	17-05-2000
			JP	2000144111 A	26-05-2000
			KR	2000035309 A	26-06-2000
			SG	82027 A1	24-07-2001
			US	2002142600 A1	03-10-2002
-----					
WO 9967056	A	29-12-1999	WO	9967056 A1	29-12-1999
-----					
WO 0068332	A	16-11-2000	US	6402978 B1	11-06-2002
			AU	4311100 A	21-11-2000
			EP	1190005 A1	27-03-2002
			WO	0068332 A1	16-11-2000
			JP	2002544318 T	24-12-2002
			US	6413441 B1	02-07-2002
-----					
EP 1046690	A	25-10-2000	FR	2792643 A1	27-10-2000
			CN	1272519 A	08-11-2000
			EP	1046690 A1	25-10-2000
			HU	0001483 A2	28-03-2001
			JP	2000351957 A	19-12-2000
			SG	83204 A1	18-09-2001
			US	6362108 B1	26-03-2002
-----					

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82